

La ruta de trimetilsililación para preparar sílice modificada con grupos mercapto y su empleo como adsorbente de arsénico de fuentes de agua

The trimethylsilylation route to prepare modified silica with mercapto groups to remove arsenic from water sources

Cristina López Puga¹, Eulalia Ramírez Oliva¹, J. Merced Martínez Rosales¹, Moisés Valtierra¹,
Jorge Armando Cervantes Jáuregui^{1*}

¹ Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México. Correo electrónico: jauregi@ugto.mx
*Autor de correspondencia

Resumen

La trimetilsililación (TMS) es una reacción que ha sido empleada, entre otros usos, para la obtención de oligosiloxanos a partir de silicatos naturales. La modificación de las condiciones de reacción puede permitir la obtención de sílice con propiedades texturales interesantes (área superficial, tamaño y volumen de poro) –y lo que ha sido poco explorado y se propone en este estudio–, la obtención de sílice modificada con grupos orgánicos por una ruta relativamente simple en función de los reactivos usados y de las condiciones de la reacción. La sílice a modificar es obtenida *in situ* y modificada en el mismo medio de reacción, ahorrando varias etapas. En este estudio, se sintetizó sílice modificada con grupos mercapto. La caracterización del material se realizó por FT-IR, resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido de ²⁹Si y ¹³C, análisis térmico (DTG/DTA) y fisisorción de nitrógeno. El material se valoró como adsorbente para la remoción de arsénico de soluciones acuosas estándar (hasta de 1 ppm de arsénico), usando un sistema de adsorción por lotes, variando la temperatura en un intervalo entre 20 °C y 30 °C. Se encontró que la mayor capacidad de remoción se favorece a la menor temperatura, logrando hasta un 68% de remoción, valores similares a otros reportados.

Palabras clave: Trimetilsililación; sílice modificada; adsorción; arsénico.

Abstract

The trimethylsilylation reaction (TMS) has been used in several applications as the preparation of oligosiloxanes from natural silicates. Depending on the reaction conditions, it is possible to obtain silica with interesting textural properties. Another less explored possibility is the synthesis of modified silica with different organic groups by a quite simple route. In the present study, the TMS reaction was used to obtain modified silica with mercapto groups. The adsorbent was characterized by FT-IR, solid-state NMR (²⁹Si and ¹³C), thermal analysis (DTG/DTA) and nitrogen sorption and was used to remove arsenic from standard aqueous solutions (1 ppm) in a batch system. The highest arsenic adsorption capacity (68%) is favored at 20 °C, similar to values obtained in other reports.

Keywords: Trimethylsilylation; modified silica; adsorption; arsenic.

Recibido: 9 de junio de 2017

Aceptado: 20 de septiembre de 2018

Publicado: 29 de mayo de 2019

Como citar: López-Puga, C., Ramírez-Oliva, E., Martínez Rosales, J. M., Valtierra, M., & Cervantes Jáuregui, J. A. (2019). La ruta de trimetilsililación para preparar sílice modificada con grupos mercapto y su empleo como adsorbente de arsénico de fuentes de agua. *Acta Universitaria* 29, e1965. doi. <http://doi.org/10.15174/au.2019.1965>

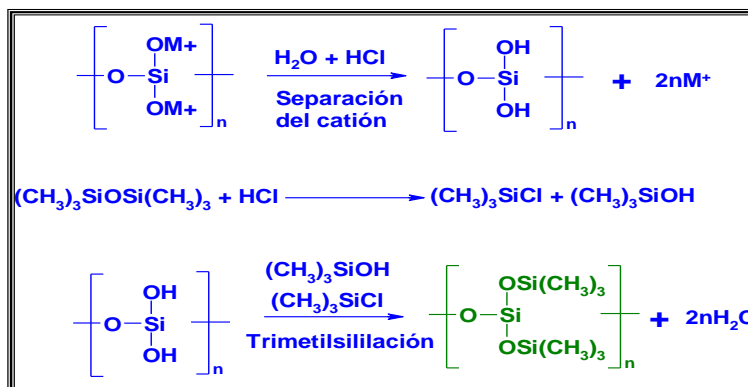
Introducción

La reacción de trimetilsililación (TMS) fue propuesta por Charles W. Lentz en 1964. Lentz (1964) reportó que los silicatos olivino, hemimorfita, sodalita, natrolita, laumontita y silicato de sodio comercial pueden ser sililados con una mezcla de hexametildisiloxano, ácido clorhídrico, alcohol isopropílico y agua. La trimetilsililación de silicatos minerales implica la remoción de cationes metálicos, la formación de ácido silícico y la condensación de grupos trimetilsilanol.

Los aniones silicato se presentan en tamaños que van desde pequeñas moléculas que contienen un átomo de silicio hasta oligómeros. Los aniones de silicatos oligoméricos pueden ser cadenas individuales, cadenas dobles o estructuras irregulares. La trimetilsililación exitosa de todas estas matrices da lugar a oligosiloxanos compuestos, principalmente, de grupos monofuncionales (M) y las unidades de construcción tetra-funcionales (Q) (Currell Midgley, Montecinos & Parsonage, 1985).

El método emplea condiciones de reacción relativamente suaves en términos de temperatura y accesibilidad de reactivos. En términos generales, la reacción se describe en la figura 1. Consta de dos etapas, la primera que es la formación del ácido silícico o poli-silícico mediante un tratamiento ácido de la fuente de silicato y, posteriormente, la adición del reactivo sililante. En la figura 1 se ilustra el procedimiento para obtener cadenas de oligosiloxano del tipo Q_xM_y (por ejemplo: QM_4 , Q_2M_6 , entre otros), partiendo de fuentes diversas de silicatos.

REACCIÓN DE TRIMETILSILILACION



Oligosiloxanos conocidos como compuestos Q_xM_y (donde $Q = \text{SiO}_{4/2}$; $M = \text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$). Lentz W. Charles, *Inorg. Chem.*, 3, 574-579, (1964)

Figura 1. La reacción de trimetilsililación de silicatos
Fuente: Elaboración propia.

La trimetilsililación de silicatos se ha estudiado con varios propósitos tales como la elucidación directa de las estructuras de silicato mediante la preparación de los derivados trimetilsililados de los silicatos (Kuroda & Kato, 1979a; 1979b). Los silicatos no pueden ser directamente disueltos en solución sin ruptura molecular y, por lo tanto, no pueden examinarse directamente en solución mediante las técnicas empleadas en física de polímeros; sin embargo, los derivados trimetilsililados pueden analizarse cuantitativamente por una variedad de técnicas, incluyendo la cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de gases (GC), espectrometría de masas (MS), resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis térmico (DTG/DTA) (Currell *et al.*, 1985). De igual manera, la TMS se ha propuesto para sintetizar

nuevos polímeros u oligómeros de retención con una cadena principal de silicato, así como para obtener derivados volátiles de compuestos no volátiles (tales como esteroides y nucleósidos) para su análisis (Kuroda & Kato, 1979a; 1979b).

Otros reportes han considerado a la reacción de TMS en la que se han empleado diversos tipos de silicatos de la región de Guanajuato, México, así como residuos de los procesos de beneficio de la minería local de los que es posible obtener mezclas de oligosiloxanos del tipo Q_xM_y . En esos estudios, se ha observado que silicatos con baja reactividad ante la TMS o, bien, residuos sólidos de la reacción son modificados en su superficie con los grupos trimetilsiloxi (Me_3SiO-) (Caudillo, Sandoval & Cervantes, 2006; Cervantes *et al.*, 2006; Cervantes *et al.*, 2004).

En función de lo anterior, y de acuerdo con la experiencia en la reacción, la ruta general de la TMS presenta varias alternativas si se modifican las condiciones de la reacción de manera tal que se puede sintetizar sílice (SiO_2) o, bien, sílice modificada ($R-SiO_2$), donde R es un grupo orgánico. Ello se esquematiza en la figura 2. La modificación se realiza por etapas relativamente sencillas por la interacción de las partículas de sílice obtenidas *in situ* a partir de un silicato comercial económico (silicato de sodio) con el reactivo sililante, normalmente un clorosilano o un alcoxisilano que, al sufrir una hidrólisis, puede condensarse con los grupos silanoles ($Si-OH$) de la superficie de la sílice.

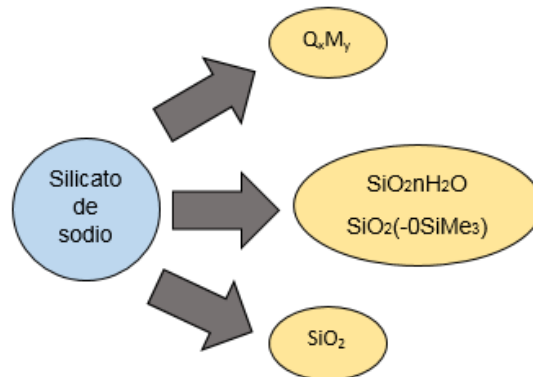


Figura 2. La reacción de TMS y sus alternativas que son función de las condiciones en que se lleve a cabo la reacción.
Fuente: Elaboración propia.

Es importante mencionar que la reacción de TMS, como su nombre lo indica, solamente es factible realizarla para la obtención de oligosiloxanos tipo Q_xM_y , donde M se encuentra restringido a grupos Me_3SiO- , siendo este aspecto una gran limitante, pues no es posible obtener oligosiloxanos con grupos funcionales diferentes. Sin embargo, si la idea es modificar la sílice, el método da cabida a que se puedan emplear como modificadores una variedad de organosilanos con diferentes grupos funcionales, siendo esta la principal contribución del estudio; ya que las condiciones de reacción son suaves (temperatura ambiente). Por otro lado, de entre los contaminantes geogénicos, el arsénico ha generado la mayor preocupación mundial, ya que hasta el momento ha causado diversos efectos negativos para la salud humana (Chen *et al.*, 2009; Organización Mundial de la Salud [OMS], 2012; Schwarzenbach, Egli, Hofstetter, von Gunten & Wehrli, 2010; Steinmaus *et al.*, 2014) y son varios los sitios del planeta con altos niveles naturales de este elemento en aguas subterráneas, México entre ellos (Arreguín, Chávez & Soto, 2009; OMS, 2012).

El límite internacional recomendado de arsénico en el agua potable es de 0.01 mg/l (OMS, 2012). La Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-199413) tiene como límite permisible 0.025 mg/l desde el 2005 (Diario Oficial de la Federación [DOF], 2005).

Los procesos de adsorción son eficaces y muy utilizados en las industrias de tratamiento de agua y aguas residuales para eliminar la contaminación orgánica e inorgánica y presentan varias ventajas (Chiban, Zerbet, Carja & Sinan, 2012). Algunos adsorbentes utilizados en los últimos años para la remoción de arsénico en agua son: carbón activado (Bailey, Olin, Brika & Adrian, 1999), arcillas y zeolitas (Chiban et al., 2012), barro rojo (Altundoğan, Altundoğan, Tümen & Bildik, 2000), hidrogel de hidróxido de aluminio (Luján, 2001), óxidos metálicos naturales y sintéticos (Chang, Lee & Yang, 2009).

El uso de una matriz inorgánica, como es el caso de la sílice, en la que una variedad de grupos funcionales se puede inmovilizar químicamente, tiene ventajas sobre soportes orgánicos convencionales usados como adsorbente. Las ventajas incluyen un área de superficie más alta con la cual se puede aumentar la capacidad de adsorción y una mayor capacidad física y química para soportar una variedad de ambientes hostiles (Mohan & Pittman, 2007).

En este estudio se aplica el principio de la reacción de la TMS a fin de obtener sílicas modificadas que puedan ser de utilidad como adsorbentes económicos para la remoción de elementos químicos, cuya concentración se considere que son tóxicos en fuentes de agua, empleando como ejemplo soluciones estándar de arsénico) y los reactivos accesibles.

Materiales y Métodos

Preparación de sílice modificada con base en la reacción de trimetilsililación (TMS)

En un matraz balón de dos bocas se adicionaron 25 ml de HCl (36%, densidad = 1.18), 50 ml de alcohol isopropílico y 33 ml de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, los cuales fueron mezclados y sometidos a agitación a temperatura ambiente durante 1 h. Posteriormente, se añadió gota a gota a la mezcla una solución de silicato de sodio 1 M previamente preparada. Concluida la adición, se continuó la agitación durante 8-10 h a temperatura ambiente. La fase orgánica fue separada por decantación y se procedió a lavar varias veces con agua destilada el sólido que precipitó con el fin de disolver la sal formada, dejando que, en el último lavado, el sólido estuviera en agitación en contacto con el agua por 1 h. Se procedió a filtrar al vacío y el producto sólido fue secado en la estufa por 72 h a 150 °C.

El mismo procedimiento se utilizó para modificar sílica gel comercial (Aldrich, 200 mallas) empleada como referencia. La única diferencia fue que la mezcla de HCl, isopropanol y el silano fue adicionada a un matraz conteniendo la cantidad correspondiente de la sílica gel.

Caracterización de la sílice modificada

La caracterización de la sílice modificada se efectuó empleando diferentes técnicas de análisis tales como Infrarrojo (FTIR) realizado en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer* con Transformada de Fourier modelo 100, en un rango de 400 cm^{-1} –4000 cm^{-1} , empleando pastilla de KBr. Para el análisis por RMN en estado sólido se usó la secuencia de pulsos CPMAS de ^{29}Si y ^{13}C en un espectrómetro *Bruker Avance III HD* de 400 MHz. Los espectros CPMAS de ^{29}Si se obtuvieron a frecuencia de 79.49 Hz, con un tiempo de adquisición (at) de 0.0639 s, tiempo de retraso (d1) de 6 s y número de repeticiones (nt) de 8000. Para el caso de los espectros de CPMAS de ^{13}C , las condiciones fueron a una frecuencia de 100.61 Hz, at de 0.0339 s, d1 de 3 s

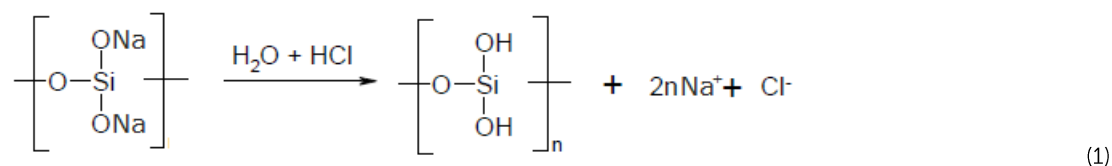
y nt de 1024. Las pruebas de textura por técnica de fisosorción de nitrógeno se realizaron en un equipo *Micrometrics*, modelo ASAP 2010 que trabaja mediante un *software* BET y BJH. El análisis térmico (DTA/TGA) se efectuó en un termoanalizador SDT Q600 *Simultaneous* TGA/DSC de TA *Instruments*. Se empleó una atmósfera dinámica de aire de ultra alta pureza a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La concentración de arsénico se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica *Perkin Elmer*, modelo AAnalyst 100 por medio de la técnica de generación de hidruros.

Pruebas de adsorción de arsénico por lote

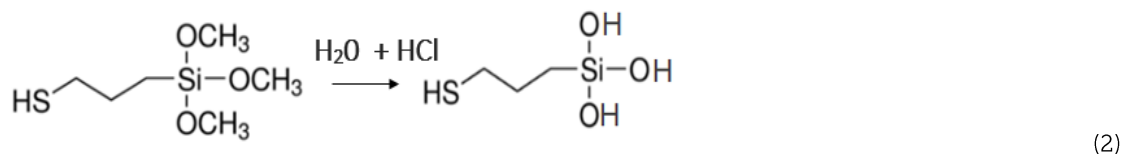
Se prepararon soluciones estándar de arsénico en un intervalo de 0.025 – 1 ppm, ajustando el valor a pH neutro mediante soluciones de NaOH y HCl. La sílice modificada fue molida y pasada por un tamiz malla 75 µm. Se agregaron 0.025 g de sílice modificada a viales de 50 ml, a los que se les añadió las soluciones estándar y se mantuvieron en un baño de agitación a 20 °C y 30 °C por un tiempo de 8 h durante el cual se tomaron varias muestras para el análisis de arsénico.

Resultados y Discusión

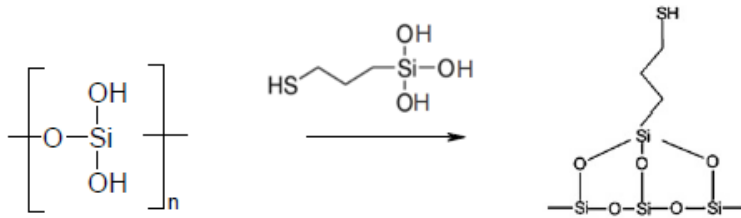
Los esquemas siguientes ilustran la secuencia de reacciones que conducen a la modificación de la sílice, basadas en el principio de la reacción de TMS. El silicato de sodio bajo las condiciones de hidrólisis ácida de la reacción forma ácido polisilícico y cloruro de sodio (reacción 1):



El reactivo de sililación, el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano bajo las mismas condiciones forma el correspondiente silanol, por hidrólisis de los grupos trimetilsiloxi (reacción 2):



Finalmente, los silanoles del reactivo sililante o modificador se condensan con los silanoles de la superficie de la sílice que se forma en el medio de reacción, resultado de la precipitación del ácido polisilícico, dando como resultado la sílice modificada (reacción 3):



(3)

Caracterización por FT-IR

La banda ancha entre 3500 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} se asocia a los grupos silanoles de la superficie de la sílice, así como a las moléculas de agua adsorbidas. La banda a 1100 cm^{-1} es característica del estiramiento Si-O-Si, mientras que la banda a 800 cm^{-1} caracteriza la presencia del enlace Si-OH. La banda a la frecuencia de 2950 cm^{-1} se asocia al estiramiento C-H de carbono tetraédrico, C-H. La banda que aparece a 685 cm^{-1} - 695 cm^{-1} corresponde al enlace C-S lo que confirma la presencia del grupo mercapto debida al enlace S-H alrededor de 2550 cm^{-1} (Najafi, Rostamian & Rafati, 2011). La figura 3 muestra el espectro de FTIR de la sílice modificada mientras que la figura 4 la idealización de la sílice en bulto modificada por el grupo 3-mercaptopropiltrimetoxi.

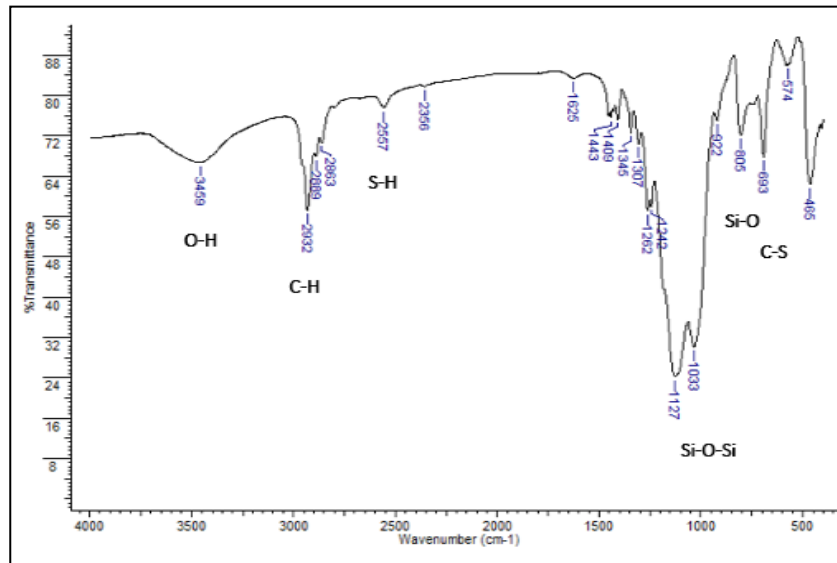


Figura 3. Espectro FT- IR de la sílice modificada.
Fuente: Elaboración propia.

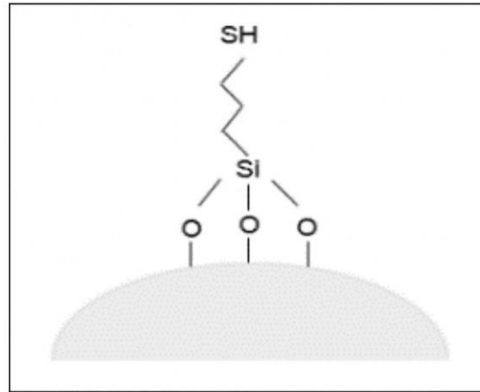


Figura 4. Representación de la sílice modificada por el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.
Fuente: Elaboración propia.

Caracterización por RMN en estado sólido de ^{13}C y ^{29}Si (CPMAS)

El espectro de CPMAS de ^{13}C (figura 5) muestra una señal para los dos carbonos más cercanos al grupo SH a un desplazamiento químico de 28 ppm y el tercero a 8 ppm, asociado al silicio anclado a la superficie de la sílice, información que concuerda con lo esperado de acuerdo con la base de datos *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS). El carbono unido al grupo trimetilsiloxi, se desplazó 12 ppm con respecto al espectro del silano usado como modificador.

En la figura 6, se presenta el espectro CPMAS de ^{29}Si con las señales a -56 ppm, -64 ppm, -99 ppm y -109 ppm que se asocian con estructuras del tipo T^2 ($\text{Si}[\text{OH}]\text{CH}^3$ [OSi] 2), T^3 (SiCH^3 [OSi] 3), Q^3 ($\text{Si}[\text{OH}]/\text{OSi}$] 3 , y Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})^4$), respectivamente; todas ellas consistentes con lo esperado; es decir, los grupos T debido al anclaje del grupo trimetilsiloxi a la superficie de la sílice (dos señales T debido a la presencia en una de ellas de grupos silanol) y los grupos Q (Q^3 ambiente donde hay además de uniones Si-O también Si-OH y la Q^4 con el ambiente químico de grupos Si-O del bulto).

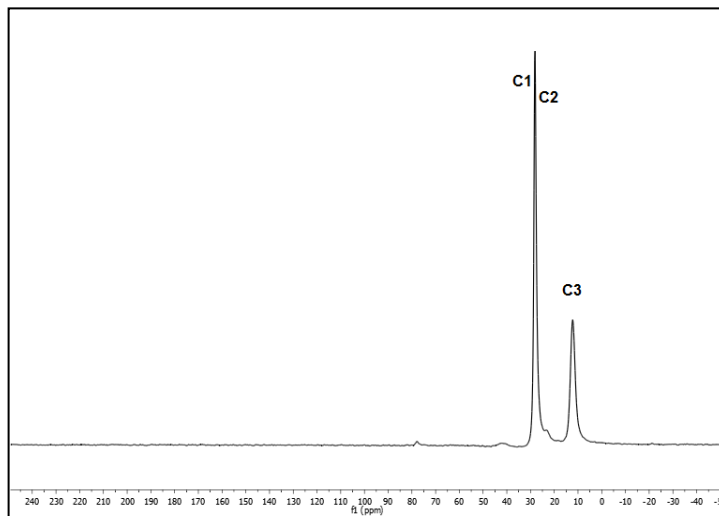


Figura 5. Espectro de RMN CPMAS ^{13}C de la sílice modificada.
Fuente: Elaboración propia.

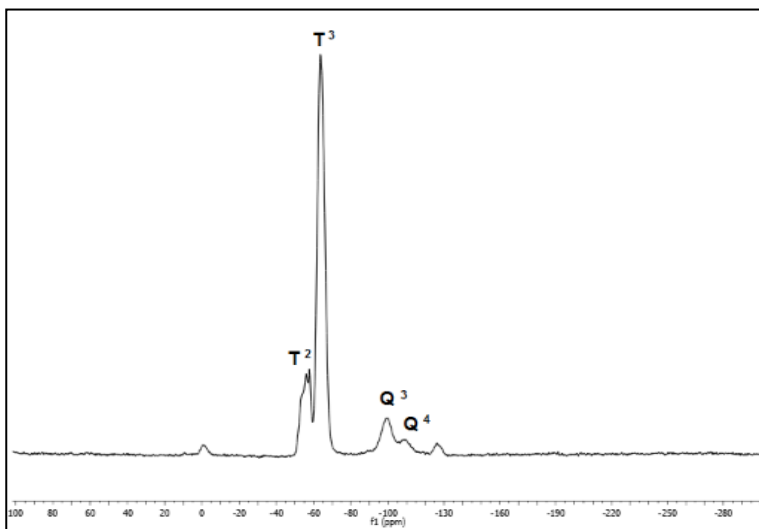


Figura 6. Espectro de RMN CPMAS ^{29}Si de la sílice modificada.
Fuente: Elaboración propia.

Propiedades de textura

En la tabla 1 se presentan datos representativos de las propiedades de textura de la sílica gel de referencia y de las sílices modificadas mediante la TMS. Como puede observarse, las propiedades de los tres materiales son muy similares, con la ventaja de que la sílice modificada a partir del silicato de sodio permitiría obtener un material adsorbente relativamente económico dado el costo del precursor.

Caracterización por fisisorción de nitrógeno

Tabla 1. Propiedades Texturales

Material	Área Superficial BET (m^2/g)	Volumen de Poro (cm^3/g)	Diámetro de Poro nm
Sílica gel de referencia	143	0.22	3.13
Sílica gel modificada	122	0.19	2.67
Sílice modificada a partir de Na_2SiO_3	116	0.18	2.54

Fuente: Elaboración propia.

Análisis térmico (DTG/DTA)

Se realizó el estudio de las sílices modificadas con el fin de estudiar la estabilidad térmica del grupo mercapto. En la figura 7 se observa que el porcentaje principal de pérdida de peso que se manifiesta con el pico resultado de la reacción exotérmica que ocurre a temperaturas cercanas a los $400\text{ }^\circ\text{C}$ y con pérdida de peso del 21% que ocurre a temperaturas cercanas a los $400\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica que el grupo mercapto se encuentra bien anclado a la superficie de la sílice.

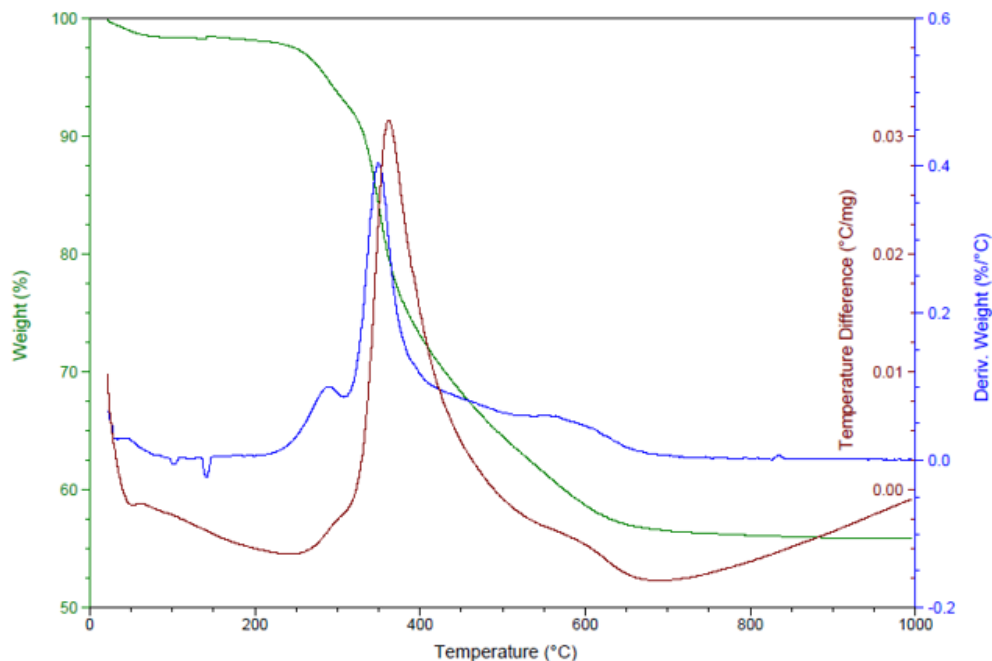


Figura 7. TGA y DTA de sílice modificada obtenida de la reacción de TMS del silicato de sodio
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2. Resultados de TGA y DTA de sílice modificada con grupos mercapto obtenida de la reacción de TMS del silicato de sodio.

Intervalo de temperatura (°C)	Reacción	Valor Máx. DTA (°C)	% de pérdida de peso
22-210	sin reacción	----	1.8
210-310	Leve exotérmica	295	5.3
310-412	Leve exotérmica	363	21
412-700	sin reacción	596	15.2
700-1000	Exotérmica	----	0.7

Fuente: Elaboración propia.

La sílice modificada por TMS como material adsorbente

Pruebas de adsorción por lote

En las figuras 8 y 9 se muestra que el porcentaje y la capacidad de remoción de arsénico son mayores a 20 °C, por lo cual se puede decir que la adsorción se favorece a temperaturas bajas.

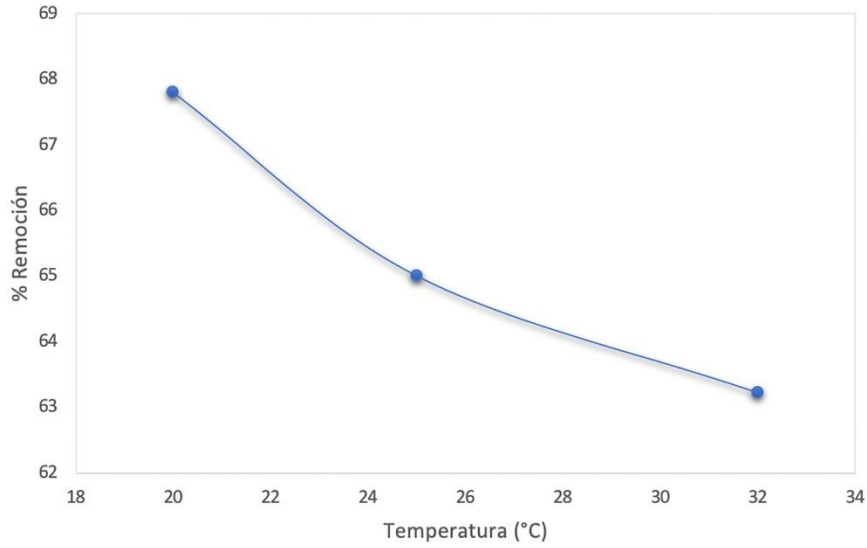


Figura 8. Gráfica de porcentaje remoción variando la temperatura
Fuente: Elaboración propia.

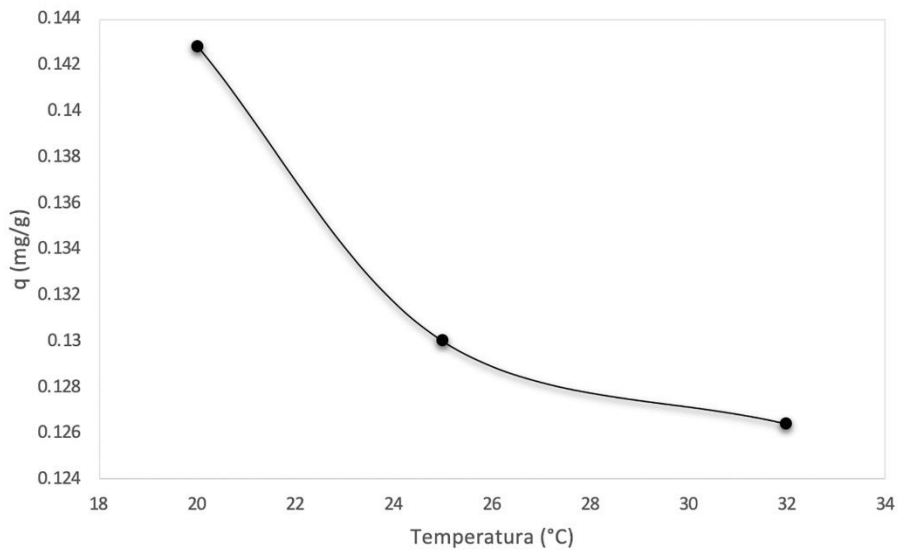


Figura 9. Gráfica de capacidad de remoción variando la temperatura
Fuente: Elaboración propia.

El porcentaje de remoción aumenta conforme el tiempo avanza (figura 10). La remoción ocurre en su mayoría durante la primera hora; después de cuatro horas ya no hay adsorción. Por otro lado, la capacidad de adsorción también disminuye conforme pasa el tiempo hasta llegar a las cuatro horas donde la sílice pierde su capacidad de adsorción (figura 11).

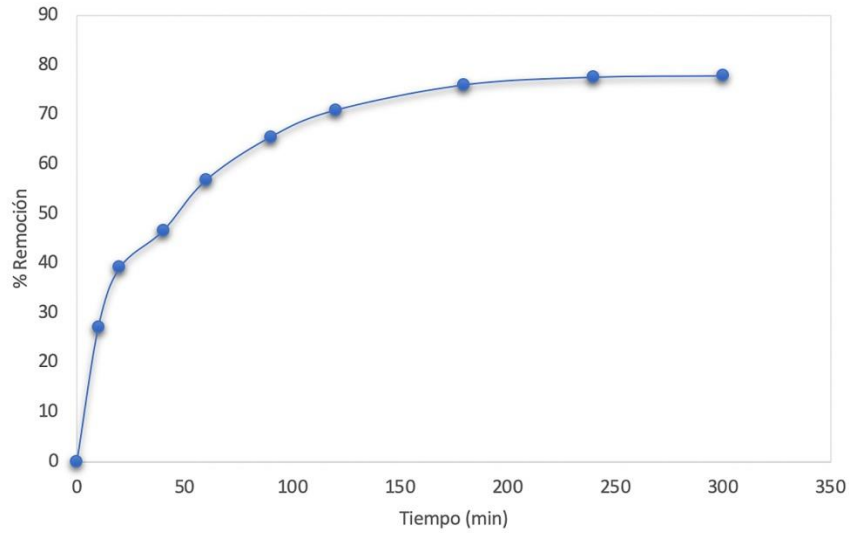


Figura 10. Gráfica de porcentaje de remoción conforme pasa el tiempo
Fuente: Elaboración propia.

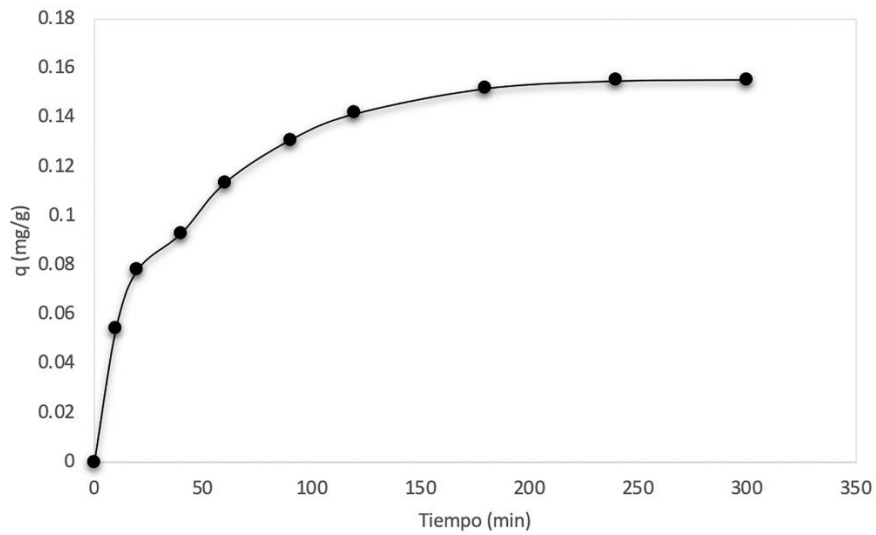


Figura 11. Gráfica de capacidad de adsorción conforme pasa el tiempo
Fuente: Elaboración propia.

Las figuras 12 a 14 muestran el decaimiento de la concentración de arsénico. A mayor concentración, mayor tiempo de adsorción de arsénico. Las curvas se vuelven asintóticas cuando la concentración de As en una solución es elevada, debido a que la sílice alcanza su adsorción máxima.

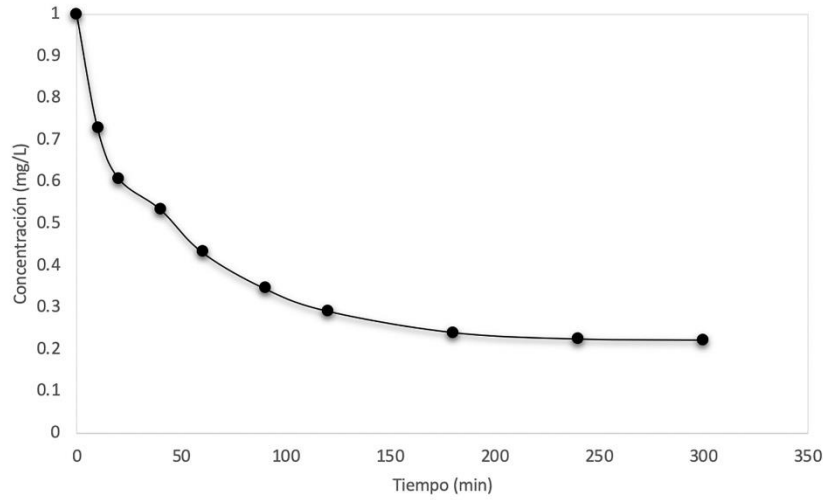


Figura 12. Curva de decaimiento de la concentración cuando $C_0 = 1 \text{ mg/L}$
Fuente: Elaboración propia.

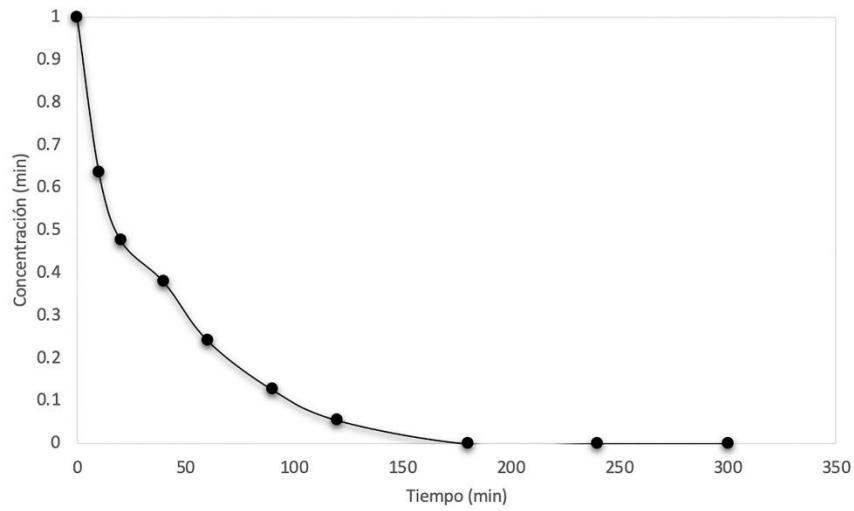


Figura 13. Curva de decaimiento de la concentración cuando $C_0 = 0.75 \text{ mg/L}$
Fuente: Elaboración propia.

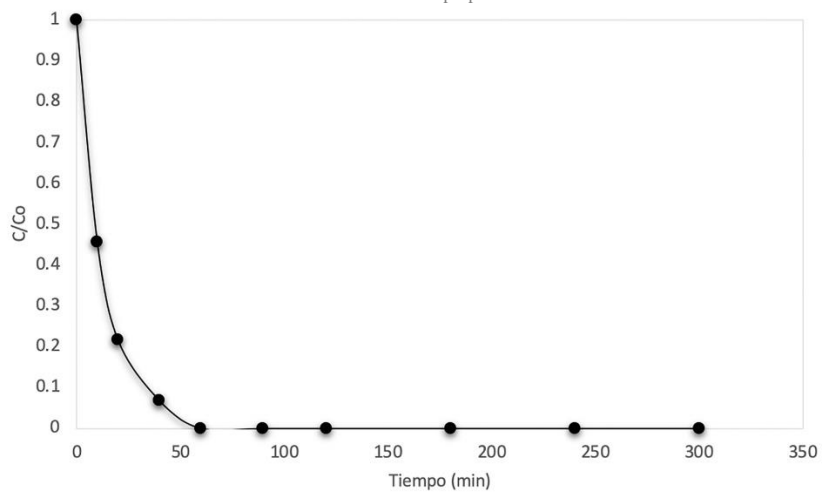


Figura 14. Curva de decaimiento de la concentración cuando $C_0 = 0.5 \text{ mg/L}$
Fuente: Elaboración propia.

Los valores de remoción obtenidos por esta metodología por lotes son ilustrativos y a la vez similares a los reportados por otros autores (17, 21, 22). En un estudio posterior, se realizarán experimentos en una columna de adsorción de lecho fijo, cuyos resultados estarán más cercanos a una aplicación a mayor escala.

Conclusiones

El método de la TMS es una buena alternativa para lograr la preparación de sílice modificada. La sílice modificada obtenida por la ruta de TMS es apropiada para remover el arsénico existente en las muestras estándar de agua hasta un máximo de 1 ppm. Las pruebas en lote se llevaron al cabo de manera eficaz y eficiente. La obtención de esta sílice resulta ser económica, debido al bajo costo de los reactivos utilizados, donde el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano es el de mayor costo, pero a su vez es el que se utiliza en menor cantidad. A la vez, en los experimentos de remoción de arsénico realizados, y estudiando el efecto de la temperatura en el intervalo entre 20 °C y 30 °C, se encontró que la remoción se favorece a la menor temperatura.

Agradecimientos

Esta investigación fue apoyada dentro del proyecto transversal *Desarrollo y aplicación de materiales adsorbentes puros y modificados en la remoción de componentes tóxicos en fuentes de agua para consumo humano del Estado de Guanajuato*, DAIP-UG Convocatoria 2013.

Referencias

- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., & Bildik, M. (2000). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 20(8), 761-767. doi: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00031-3)
- Arreguín, F. I., Chávez, R., & Soto, P. R. (2010). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. *Revista Tlálloc*, 45(3), 2-11.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2474. doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
- Caudillo, M., Sandoval, C., & Cervantes, J. (2006). Synthesis of oligosiloxane Q_2M_6 [$Q = (SiO_{4/2})_4$, $M = Me_3SiO_{2/3}$] from trimethylsilylation of complex silicates. *Applied Organometallic Chemistry*, 20(6), 382-392. doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.1070>
- Cervantes, J., Rodríguez-Rodríguez, E., Guzman-Andrade, J., Mendoza-Díaz, G., Caudillo-González, M., & Nájera-Lara, M. (2004). Trimethylsilylation of natural silicates: useful route toward polysiloxanes. *Silicon Chemistry*, 2(3-4), 185-194. doi: <https://doi.org/10.1023/B:SILC.0000046720.89051.39>
- Cervantes, J., Nájera, M., Caudillo, M., Zárraga, R., Villegas, A., & Aguilera, A. F. (2006). Oligosiloxanes derived from natural silicates. En H. A. Oye, H. Brekken, T. Foosnaes, & Nygaard, L. (Eds.). *Silicon for The Chemical Industry VIII* (pp. 205-214). Trondheim, Norway: Tapir Uttrykk.
- Chang, Y., Lee, S., & Yang, J. (2009). Removal of As (III) and As (V) by natural and synthetic metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects*, 346(1-3), 202-207. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.017>
- Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G., & Sinan, F. (2012). Application of low-cost adsorbents for arsenic removal. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), 91-102. doi: <https://doi.org/10.5897/JECE11.013>
- Currell, B. R., Midgley, H. G., Montecinos, M., & Parsonage, J. R. (1985). A study of portland cement hydration by trimethylsilylation techniques. *Cement and Concrete Research*, 15(5), 889-900

- Diario Oficial de la Federación (DOF). (31 de mayo de 1994). NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para someterse el agua para su potabilización (Secretaría de Salud)
- Gillman, G. P. (2006). A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 926-931. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.036>
- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., & Yi, J. (2004). Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via Templating Method. *Environmental Science & Technology*, 38(3), 924-931. doi: <https://doi.org/10.1021/es0346431>
- Kuroda, K., & Kato, C. (1979a). Preparation of Organosilicate compounds from Phlogopite by trimethylsilylation. *Clays and Clay Minerals*, 26(6), 418-422.
- Kuroda, K., & Kato, C. (1979b). Synthesis of the Trimethylsilylation derivative of Halloysite, *Clays and Clay Minerals*, 27(1), 53-55.
- Lentz, C. H. (1964). Silicate minerals as sources of trimethylsilyl silicates and silicate structures analysis of sodium silicate solutions. *Inorganic Chemistry*, 3(4), 574-579. doi: <https://doi.org/10.1021/ic50014a029>
- Luján, J. C. (2001). Un hidrogel de hidróxido de aluminio para eliminar el arsénico del agua. *Journal of Public Health*, 9(5), 302-305.
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 2-15. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Najafi, M., Rostamian, R., & Rafati, A. A. (2011). Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluent. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 426-432. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.064>
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2012). Arsénico, Nota descriptiva N°372
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual Reviews of Environment and Resources*, 35, 109-118. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
- Steinmaus, C., Ferreccio, C., Acevedo, J., Yuan, Y., Liaw, J., Durán, V., Cuevas, S., García, J., Meza, R., Valdés, R., Valdés, G., Benítez, H., VanderLinde, V., Villagra, V., Cantor, K. P., Moore, L. E., Perez, S. G., Steinmaus, S., & Smith, A. H. (2014). Increased lung and bladder cancer incidence in adults after in utero and early-life arsenic exposure. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 23 (8), 1529-1535. doi: <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-14-0059>